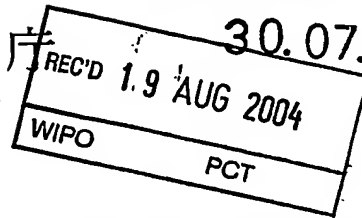


PCT-11322
PCT/JP2004/011327

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.07.2004



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月17日
Date of Application:

出願番号 特願2003-357992
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-357992]

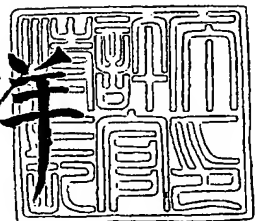
出願人 株式会社日鉱マテリアルズ
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3056637

【書類名】 特許願
【整理番号】 TU151017A1
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C23C 18/38
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア
 ルズ磯原工場内
 【氏名】 矢部 淳司
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア
 ルズ磯原工場内
 【氏名】 関口 淳之輔
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリア
 ルズ磯原工場内
 【氏名】 伊森 徹
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市辻子 3-2-1 日鉱メタルプレーティング株式会
 社高槻工場内
 【氏名】 藤平 善久
【特許出願人】
 【識別番号】 591007860
 【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ
【代理人】
 【識別番号】 100094709
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 加々美 紀雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100116713
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 酒井 正己
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117145
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小松 純
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013491
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0101216

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

無電解銅めっき液中に水溶性窒素含有ポリマーを含むことを特徴とする無電解銅めっき液。

【請求項 2】

前記水溶性窒素含有ポリマーが、ポリアクリルアミドまたはポリエチレンジアミンであることを特徴とする請求項 1 記載の無電解銅めっき液。

【請求項 3】

前記無電解銅めっき液中に、さらに還元剤としてグリオキシル酸、及びホスフィン酸を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の無電解銅めっき液。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか一項に記載の無電解銅めっき液を用いめっきを行うことを特徴とする無電解銅めっき方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】無電解銅めっき液

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば半導体ウェハーのような鏡面上に無電解銅めっきを行う際に用いる無電解銅めっき液、およびこのめっき液を用いた無電解銅めっき方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ULSI微細配線の銅の成膜方法として、無電解銅めっき法は現行のスパッタリング法、電気銅めっき法に替わるものとして期待されている。

従来、半導体ウェハーのような鏡面上に無電解銅めっきを行った場合、析出しためっき膜の密着性を得るのは困難であった。また、めっきの反応性が低く、基板全面に均一なめっきを行うことも困難であった。例えば、無電解銅めっき法を使用するにあたっての現状の問題点として、窒化タンタルなどのバリアメタル層上に銅を成膜した際のめっきの均一性や密着力の弱さが挙げられる。

【0003】

無電解銅めっき液の還元剤としてはホルマリンが一般的であるが、人体や環境への悪影響があるため、その代替として反応機構が類似しているグリオキシル酸の使用が近年検討されている。グリオキシル酸を還元剤として使用した無電解銅めっき液が特許文献1に開示されている。この無電解銅めっき液は、還元剤としてグリオキシル酸を、pH調整剤として水酸化カリウムを、カニッツァーロ反応抑制剤としてメタノール、第一級アミン等を用い、長期にわたり安定に使用可能な無電解銅めっき液を提供することを目的としたものである。

【特許文献1】特開2002-249879号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、めっき膜の密着性を向上させるのに好適な無電解銅めっき液、また、さらに低温で均一なめっきが可能となる無電解銅めっき液を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは鋭意検討を行った結果、無電解銅めっき液に添加剤として水溶性窒素含有ポリマーを加えることにより、めっき液浸漬前に基板に付着させた触媒金属上に窒素原子を介してポリマーが吸着し、その結果めっきの析出速度が抑制され、かつ結晶が微細化してウェハーのような鏡面上へのめっきの際の密着性が向上することを見出した。

【0006】

また、さらに無電解銅めっき液に還元剤としてグリオキシル酸とホスフィン酸を同時に使用することにより、初期の触媒金属を介してのめっき反応性が高くなり、その結果、半導体のような鏡面上でより低温で均一なめっきが可能となることを見出した。

【0007】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

- (1) 無電解銅めっき液中に水溶性窒素含有ポリマーを含むことを特徴とする無電解銅めっき液。
- (2) 前記水溶性窒素含有ポリマーが、ポリアクリルアミドまたはポリエチレンジアミンであることを特徴とする前記(1)記載の無電解銅めっき液。
- (3) 前記無電解銅めっき液中に、さらに還元剤としてグリオキシル酸、及びホスフィン酸を含有することを特徴とする前記(1)又は(2)記載の無電解銅めっき液。
- (4) 前記(1)～(3)のいずれか一項に記載の無電解銅めっき液を用いめっきを行うことを特徴とする無電解銅めっき方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、無電解銅めっき液に水溶性窒素含有ポリマーを添加剤として加えることにより、めっきの析出速度を抑制し、かつ結晶を微細化して、ウェハーのような鏡面上へのめっきの際の密着性を向上することが可能となる無電解銅めっき液が得られる。また、さらに還元剤としてグリオキシル酸とホスフィン酸を同時に使用することにより、グリオキシル酸単独で使用した場合よりもめっきの反応性が高くなり、その結果、めっき反応が起こりにくい半導体ウェハーのような鏡面上で、より低温で均一なめっきが可能となる無電解銅めっき液が得られる。

さらに、水溶性窒素含有ポリマーを添加剤として加えることにより、被めっき材のパターン内部と非パターン部とへの該ポリマーの付着のし易さの相違を利用して、パターン内部に選択的に銅めっきを析出することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

無電解銅めっき液は、通常、銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤、およびpH調整剤等を含んでいる。本発明の無電解銅めっき液は、さらに添加剤として水溶性窒素含有ポリマーを含有させることにより、めっき液浸漬前に基板に付着させた触媒金属上に窒素原子を介してポリマーが吸着し、その結果めっきの析出速度が抑制され、かつ結晶が微細化してウェハーのような鏡面上へのめっきの際の密着性が向上する。添加剤として前記特許文献1記載の第一級アミン、第二級アミンを用いても本発明の効果は発現しない。

【0010】

添加剤として無電解銅めっき液に加える水溶性窒素含有ポリマーの例としては、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピロリジノンなどが挙げられる。この中でも特にポリアクリルアミド、ポリエチレンイミンの効果が大きい。

【0011】

水溶性窒素含有ポリマー濃度は、めっき液中0.0001~5g/Lが好ましく、より好ましくは0.0005~1g/Lである。濃度が0.0001g/L未満であると前記の効果が見られず、5g/Lを超えるとめっき反応が抑制されすぎて析出自体が起こらなくなる。

【0012】

無電解銅めっき液の還元剤としては、人体や環境への悪影響を考え、グリオキシル酸を用いることが好ましい。また、ホスフィン酸は銅上では還元作用を示さないものの、パラジウムなどの触媒金属上では高い還元作用を示すため、触媒金属を介する初期のめっき反応性を高くする効果がある。また、半導体用途では避けたい不純物であるナトリウムを含まない。

還元剤としてグリオキシル酸とホスフィン酸を同時に使用することにより、グリオキシル酸単独で使用した場合よりもめっきの反応性が高くなり、その結果、めっき反応が起こりにくい半導体ウェハーのような鏡面上で、より低温で均一なめっきが可能となる無電解銅めっき液が得られる。めっき反応性が高くなることで、より低温でのめっきが可能となり、さらにより低温であることにより、液安定性が増し、また析出する銅の粒子が細かく均一になりやすい。

【0013】

グリオキシル酸の濃度は、めっき液中0.005~0.5mol/Lが好ましく、0.01~0.2mol/Lがより好ましい。濃度が0.005mol/L未満であるとめっき反応が起こらず、0.5mol/Lを超えるとめっき液が不安定になり分解する。

【0014】

ホスフィン酸の濃度は、めっき液中0.001~0.5mol/Lが好ましく、0.005~0.2mol/Lがより好ましい。濃度が0.001mol/L未満であると前記の効果が見られなくなり、0.5mol/Lを超えるとめっき液が不安定になり分解する。

【0015】

また、無電解銅めっきのための触媒付与方法としては、これらに限定はされないが、国際公開番号 WO 200149898 US に示された、金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合又は反応させて前処理剤を調製し、上記前処理剤で被めっき物を表面処理する方法、特願 2002-120289 に示された、被めっき面上に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤の溶液を塗布し、さらにパラジウム化合物の有機溶媒溶液を塗布する方法、特願 2003-163105 に示された、一分子中に金属補足能を持つ官能基を有するシランカップリング剤で被めっき物を表面処理し、該被めっき物を 200℃ 以上の高温で熱処理し、貴金属化合物を含む溶液で表面処理する方法などが好ましい。これらの触媒付与方法を用いることにより、めっきの密着力と均一性がさらに向上する。

【0016】

添加剤として水溶性窒素含有ポリマーを加え、またさらにめっき液の還元剤としてグリオキシル酸とホスフィン酸を同時に使用することにより、めっきの密着力と均一性およびより低温での反応性が大幅に向上する。また、ポリマーは一般的に分子量が大きいと、微細配線のパターン内部には付着しにくく、非パターン部である表面部には付着しやすくなる。そのためポリマーが付着しやすい表面部においては銅の析出が抑制されやすく、他方のポリマーが付着しにくいパターン内部には銅の析出が抑制されにくくなる。その結果、パターン部埋め込みに必要なボトムアップ型の析出が起こりやすくなる。

【0017】

本発明の無電解銅めっき液の銅イオン源としては、一般的に用いられている銅イオン源すべてを用いることができ、例えば、硫酸銅、塩化銅、硝酸銅等が挙げられる。

また、銅イオンの錯化剤としても、一般的に用いられている錯化剤すべてを用いることができ、例えば、エチレンジアミン四酢酸、酒石酸等が挙げられる。

【0018】

その他の添加剤として、めっき液に一般的に用いられている添加剤、例えば 2, 2'-ビピリジル、ポリエチレングリコール、フェロシアン化カリウム等を用いることができる。

【0019】

また、本発明の無電解銅めっき液は、pH 10~14 で用いることが好ましく、pH 12~13 で用いることがより好ましい。pH 調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等一般的に用いられているものを用いることができる。

また、本発明の銅めっき液は、浴温 55~75℃ で使用するものが、浴安定性および銅の析出速度の点から好ましい。

【0020】

本発明の無電解銅めっき液を用いてめっきを行う場合、被めっき材をめっき浴中に浸漬する。被めっき材は、前記のような前処理を行い触媒付与したものであることが好ましい。

【実施例】

【0021】

スパッタリング法により膜厚 15 nm の窒化タンタルが成膜された、線幅 150 nm、アスペクト比 2 のトレンチパターン付きシリコンウェハーに対し、下記の実施例 1~4 および比較例 1~4 に示すめっき処理を行い、処理後のめっき膜の密着強度を鏡面部のテープ引き剥がしテストにより確認した。テープ引き剥がしテストは、粘着テープ（ニチバン製セロテープ（登録商標）CT-18）を空気を巻き込まないようにめっき面に貼り、さらに消しゴムで 5 回テープの上をなぞった後、一気にテープをはがし、どれだけめっき膜が剥離するかを観察することにより実施した。また、壁開断面 SEM 観察により、トレンチ部の埋め込み性を確認した。

【0022】

(実施例 1)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハを、イミダゾールとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を0.16重量%含んだ水溶液に塩化パラジウム水溶液を50mg/Lになるように添加して調製しためっき前処理剤に50℃で5分間浸漬処理後、200℃で15分間熱処理し、無電解銅めっきを60℃で30分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、グリオキシル酸0.1mol/L、ホスフィン酸0.1mol/L、2, 2'-ビピリジル10mg/L、ポリアクリルアミド(分子量6,000, 000)5mg/L、pH12.5(pH調整剤:水酸化カリウム)である。めっき膜はむらなく均一に成膜され、膜厚は80nmであった。また、めっき処理後のめっき膜鏡面部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、剥離は全くなく、密着性は良好であった。また、壁開断面SEM観察の結果、トレンチ部はボイドなく埋め込まれていた。

【0023】

(実施例2)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを60℃で60分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、グリオキシル酸0.1mol/L、ホスフィン酸0.1mol/L、2, 2'-ビピリジル10mg/L、ポリエチレンイミン(分子量1,800)100mg/L、pH12.5(pH調整剤:水酸化カリウム)である。めっき膜はむらなく均一に成膜され、膜厚は150nmであった。また、めっき処理後のめっき膜鏡面部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、剥離は全くなく、密着性は良好であった。また、壁開断面SEM観察の結果、トレンチ部はボイドなく埋め込まれていた。

【0024】

(実施例3)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを80℃で30分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、グリオキシル酸0.1mol/L、2, 2'-ビピリジル10mg/L、ポリアクリルアミド(分子量6,000, 000)5mg/L、pH12.5(pH調整剤:水酸化カリウム)である。めっき膜は析出が島状で、未析出部が多く見られた。しかし、析出部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、剥離は全くなく、密着性は良好であった。また、トレンチ部は析出性が高く、壁開断面SEM観察の結果、ボイドなく埋め込まれていた。

【0025】

(実施例4)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを80℃で30分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、ホルマリン0.1mol/L、2, 2'-ビピリジル10mg/L、ポリエチレンイミン(分子量10,000)50mg/L、pH12.5(pH調整剤:水酸化ナトリウム)である。めっき膜は析出が島状で、未析出部が多く見られた。しかし、析出部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、剥離は全くなく、密着性は良好であった。また、トレンチ部は析出性が高く、壁開断面SEM観察の結果、ボイドなく埋め込まれていた。

【0026】

(比較例1)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを60℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、グリオキシル酸0.1mol/L、ホスフィン酸0.1mol/L、2, 2'-ビピリジル10mg/L、pH12.5(pH調整剤:水酸化カリウム)である。めっき膜はむらなく均一に成膜され、膜厚は50nmであっ

た。しかし、めっき膜の一部には剥離が見られ、めっき処理後のめっき膜鏡面部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、めっき膜は全剥離し、密着性は不良であった。また、壁開断面SEM観察の結果、トレンチ部は均一に成膜されたが、まだ埋まりきっていなかった。

【0027】

(比較例2)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを60℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、グリオキシル酸0.1mol/L、2, 2'-ビピリジル10mg/L、pH12.5 (pH調整剤:水酸化カリウム)である。めっき膜は全く析出しなかった。

【0028】

(比較例3)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを80℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、グリオキシル酸0.1mol/L、2, 2'-ビピリジル10mg/L、pH12.5 (pH調整剤:水酸化カリウム)である。めっき膜は析出が島状で、未析出部が多く見られた。また、析出部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、めっき膜は全剥離し、密着性は不良であった。また、壁開断面SEM観察の結果、トレンチ部は均一に成膜されたが、まだ埋まりきっていなかった。

【0029】

(比較例4)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを80℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、ホルマリン0.1mol/L、2, 2'-ビピリジル10mg/L、pH12.5 (pH調整剤:水酸化ナトリウム)である。めっき膜は析出が島状で、未析出部が多く見られた。また、析出部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、めっき膜は全剥離し、密着性は不良であった。また、壁開断面SEM観察の結果、トレンチ部は均一に成膜されたが、まだ埋まりきっていなかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 めっき膜の密着性を向上させるのに好適な無電解銅めっき液、また、さらに低温で均一なめっきが可能となる無電解銅めっき液を提供する。

【解決手段】 無電解銅めっき液中に水溶性窒素含有ポリマーを含むことを特徴とする無電解銅めっき液。さらに前記無電解銅めっき液中に還元剤としてグリオキシル酸、及びホスフィン酸を含有することが好ましい。また、前記水溶性窒素含有ポリマーとしては、ポリアクリルアミドまたはポリエチレンイミンが好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-357992
受付番号	50301728588
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年10月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年10月17日

【書類名】 手続補正書
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-357992
【補正をする者】
【識別番号】 591007860
【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ
【代理人】
【識別番号】 100094709
【弁理士】
【氏名又は名称】 加々美 紀雄
【手続補正1】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 0021
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【0021】

スパッタリング法により膜厚15nmの窒化タンタルが成膜された、線幅150nm、アスペクト比2のトレンチパターン付きシリコンウェハーに対し、下記の実施例1～4および比較例1～4に示すめっき処理を行い、処理後のめっき膜の密着強度を鏡面部のテープ引き剥がしテストにより確認した。テープ引き剥がしテストは、粘着テープ（ニチバン製セロテープ（登録商標）CT-18）を空気を巻き込まないようにめっき面に貼り、さらに消しゴムで5回テープの上をなぞった後、一気にテープをはがし、どれだけめっき膜が剥離するかを観察することにより実施した。また、劈開断面SEM観察により、トレンチ部の埋め込み性を確認した。

【手続補正2】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 0022
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【0022】

（実施例1）

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを、イミダゾールとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤を0.16重量%含んだ水溶液に塩化パラジウム水溶液を50mg/Lになるように添加して調製しためっき前処理剤に50℃で5分間浸漬処理後、200℃で15分間熱処理し、無電解銅めっきを60℃で30分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、グリオキシル酸0.1mol/L、ホスフィン酸0.1mol/L、2,2'-ビピリジル10mg/L、ポリアクリルアミド（分子量60,000,000）5mg/L、pH12.5（pH調整剤：水酸化カリウム）である。めっき膜はむらなく均一に成膜され、膜厚は80nmであった。また、めっき処理後のめっき膜鏡面部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、剥離は全くなく、密着性は良好であった。また、劈開断面SEM観察の結果、トレンチ部はボイドなく埋め込まれていた。

【手続補正3】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 0023
【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0023】

(実施例2)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを60℃で60分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、グリオキシル酸0.1mol/L、ホスフィン酸0.1mol/L、2,2'-ビピリジル10mg/L、ポリエチレンジアミン(分子量1,800)100mg/L、pH12.5(pH調整剤:水酸化カリウム)である。めっき膜はむらなく均一に成膜され、膜厚は150nmであった。また、めっき処理後のめっき膜鏡面部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、剥離は全くなく、密着性は良好であった。また、劈開断面SEM観察の結果、トレンチ部はボイドなく埋め込まれていた。

【手続補正4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0024

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0024】

(実施例3)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを80℃で30分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、グリオキシル酸0.1mol/L、2,2'-ビピリジル10mg/L、ポリアクリルアミド(分子量6,000,000)5mg/L、pH12.5(pH調整剤:水酸化カリウム)である。めっき膜は析出が島状で、未析出部が多く見られた。しかし、析出部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、剥離は全くなく、密着性は良好であった。また、トレンチ部は析出性が高く、劈開断面SEM観察の結果、ボイドなく埋め込まれていた。

【手続補正5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0025

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0025】

(実施例4)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを80℃で30分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、ホルマリン0.1mol/L、2,2'-ビピリジル10mg/L、ポリエチレンジアミン(分子量10,000)50mg/L、pH12.5(pH調整剤:水酸化ナトリウム)である。めっき膜は析出が島状で、未析出部が多く見られた。しかし、析出部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、剥離は全くなく、密着性は良好であった。また、トレンチ部は析出性が高く、劈開断面SEM観察の結果、ボイドなく埋め込まれていた。

【手続補正6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0026

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0026】

(比較例1)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを60℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、グリオキシル酸0.1mol/L、ホスフィン酸0.1mol/L、2,2'-ビピリジル10mg/L、pH12.5(pH調整剤：水酸化カリウム)である。めっき膜はむらなく均一に成膜され、膜厚は50nmであった。しかし、めっき膜の一部には剥離が見られ、めっき処理後のめっき膜鏡面部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、めっき膜は全剥離し、密着性は不良であった。また、劈開断面SEM観察の結果、トレンチ部は均一に成膜されたが、まだ埋まりきっていなかった。

【手続補正7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0028

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0028】

(比較例3)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを80℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、グリオキシル酸0.1mol/L、2,2'-ビピリジル10mg/L、pH12.5(pH調整剤：水酸化カリウム)である。めっき膜は析出が島状で、未析出部が多く見られた。また、析出部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、めっき膜は全剥離し、密着性は不良であった。また、劈開断面SEM観察の結果、トレンチ部は均一に成膜されたが、まだ埋まりきっていなかった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0029

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0029】

(比較例4)

前記窒化タンタル膜付きシリコンウェハーを実施例1と同様の方法で前処理後、無電解銅めっきを80℃で5分間実施した。めっき液の組成は、硫酸銅0.04mol/L、エチレンジアミン四酢酸塩0.4mol/L、ホルマリン0.1mol/L、2,2'-ビピリジル10mg/L、pH12.5(pH調整剤：水酸化ナトリウム)である。めっき膜は析出が島状で、未析出部が多く見られた。また、析出部のテープ引き剥がしテストを実施した結果、めっき膜は全剥離し、密着性は不良であった。また、劈開断面SEM観察の結果、トレンチ部は均一に成膜されたが、まだ埋まりきっていなかった。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-357992
受付番号	50301941104
書類名	手続補正書
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 12 月 1 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年11月26日
【補正をする者】	
【識別番号】	591007860
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
【氏名又は名称】	株式会社日鉱マテリアルズ
【代理人】	申請人
【識別番号】	100094709
【住所又は居所】	東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィス ハイツ
【氏名又は名称】	加々美 紀雄

特願 2003-357992

出願人履歴情報

識別番号

[591007860]

1. 変更年月日

1999年 8月 2日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

氏名

株式会社日鉱マテリアルズ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.